

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-300639

(43)Date of publication of application : 14.11.1995

---

(51)Int.Cl. C22C 19/05  
C22F 1/10

---

(21)Application number : 06-091836

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 28.04.1994

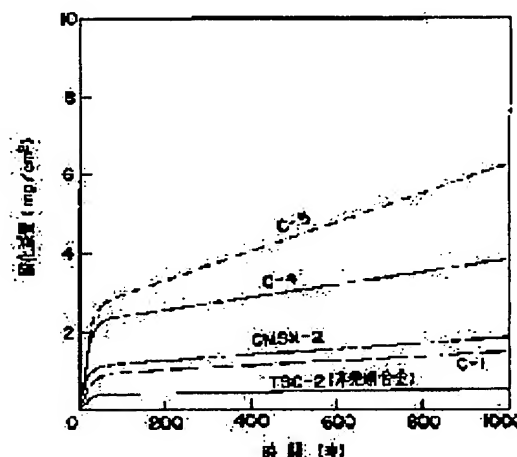
(72)Inventor : YAMAMOTO HIROKI  
YAMAMOTO MASARU  
IMAI KIYOSHI

---

**(54) HIGHLY CORROSION RESISTANT NICKEL-BASE SINGLE CRYSTAL SUPERALLOY AND ITS PRODUCTION****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain an Ni-base single crystal superalloy having superior high temp. corrosion resistance and high temp. strength.

**CONSTITUTION:** This superalloy has a composition consisting of, by weight, 8-14% Cr, 3-7% Co, 4-8% Al,  $\leq 5\%$  Ti, 6-10% W, 4-8% Ta, 0.5-4% Mo,  $\leq 1.4\%$  Hf,  $\leq 0.01\%$  Zr,  $\leq 0.07\%$  C,  $\leq 0.015\%$  B, and the balance Ni with inevitable impurities and satisfying  $5\% \leq \text{Al} + \text{Ti}$ ,  $4 \leq \text{Al}/\text{Ti}$ , and  $\text{W} + \text{Ta} + \text{Mo} \leq 18\%$ . This superalloy has creep rupture life, high temp. corrosion resistance, and oxidation resistance and can be used for gas turbine blade.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] High corrosion resistance nickel radical single crystal superalloy which consists of 4 - 8% of Ta, 0.5 - 4% of Mo, the remainder nickel, and an unescapable impurity 8 - 14% of Cr(s), 3 - 7% of Co(es), 4 - 8% of aluminum, less than [ Ti5% ], and W6-10%, and is characterized by being  $5\% \leq \text{aluminum} + \text{Ti}$ ,  $4 \leq \text{aluminum} / \text{Ti}$ , and  $\text{W} + \text{Ta} + \text{Mo} \leq 18\%$  by weight %.

[Claim 2] The components of the gas turbine engine created from nickel radical single crystal superalloy according to claim 1.

[Claim 3] The manufacture approach of the high corrosion resistance nickel radical single crystal superalloy which heats superalloy according to claim 1 at 1310 degrees C - 1350 degrees C within a vacuum or an inert atmosphere, subsequently quenches after solution treatment at 1350 degrees C for 2 hours or more, and is characterized by fixed time amount and carrying out aging treatment at 1050 degrees C - 1120 degrees C after that.

[Claim 4] High corrosion resistance nickel radical single crystal superalloy manufactured by the approach according to claim 3 the time amount held to the temperature of said aging treatment is 4 hours or more.

[Claim 5] The manufacturing method of the high corrosion resistance nickel radical single crystal superalloy according to claim 3 whose temperature of 1200 degrees C - 1350 degrees C and said aging treatment the temperature of said solution treatment is 1050 degrees C - 1120 degrees C.

[Claim 6] By weight %, 8 - 14% of Cr(s), 3 - 7% of Co(es), 4 - 8% of aluminum, less than [ Ti5% ], W6-10%, 4 - 8% of Ta, 0.5 - 4% of Mo, less than [ Hf1.4% ], High corrosion resistance nickel radical single crystal superalloy which consists of less than [ Zr0.01% ], less than [ C0.07% ], less than [ B0.015% ], the remainder nickel, and an unescapable impurity, and is characterized by being  $5\% \leq \text{aluminum} + \text{Ti}$ ,  $4 \leq \text{aluminum} / \text{Ti}$ , and  $\text{W} + \text{Ta} + \text{Mo} \leq 18\%$ .

[Claim 7] The components of the gas turbine engine created from high corrosion resistance nickel radical single crystal superalloy according to claim 6.

[Claim 8] High corrosion resistance nickel radical single crystal superalloy given in claims 1, 4, and 6 which have the microstructure of gamma' sludge all over gamma base and which were manufactured by the approach according to claim 3 or 5.

[Claim 9] The components of the gas turbine engine created from high corrosion resistance nickel radical single crystal superalloy according to claim 8.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to nickel radical single crystal superalloy which has the outstanding elevated-temperature corrosion resistance, and was excellent also in high temperature strength.

[0002]

[Description of the Prior Art] nickel radical single crystal superalloy is mainly used for the turbine blade of the engine for aircrafts. Since the turbine blade which consists of nickel radical single crystal superalloy does not have a grain boundary and it does not contain trace elements, such as carbon which strengthens a grain boundary, boron, and a zirconium, it can go up solution-ized temperature to directly under [ of the melting point ]. For this reason, since perfect solution treatment can be performed, it is known that high temperature strength including creep rupture strength is superior to nickel radical common casting alloy turbine blade by the conventional manufacturing method.

[0003] On the other hand, also in the industrial use gas turbine, the conventional thing usually exchanged for a casting alloy turbine blade to a single crystal alloy is tried with efficient-izing and elevated-temperature-izing of an industrial use gas turbine in recent years. However, although conventional nickel radical single crystal superalloy has the outstanding high temperature strength, since a hot-environments property, especially elevated-temperature corrosion resistance are inadequate, the actual condition is that it is inapplicable to the industrial use gas turbine which performs prolonged operation at satisfaction.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering the alloy which has the outstanding elevated-temperature corrosion resistance, without spoiling the high temperature strength which was excellent in the former by improving conventional nickel radical single crystal superalloy further from the above viewpoints.

[0005]

[Means for Solving the Problem] This invention is for solving the technical problem mentioned above, and is characterized [ the ] by the following matter. By weight %, 8 - 14% of Cr(s), 3 - 7% of Co(es), 4 - 8% of aluminum, less than [ Ti5% ], W6-10%, 4 - 8% of Ta, 0 - 4% of Mo,  $5\% \leq \text{aluminum} + \text{Ti}$ , The elevated-temperature corrosion resistance nickel radical single crystal superalloy which is  $4 \leq \text{aluminum} / \text{Ti}$  and  $\text{W} + \text{Ta} + \text{Mo} \leq 18\%$ , or contains less than [ Hf1.4% ], less than [ Zr0.01% ], less than [ C0.07% ], and less than [ B0.015% ], and consists of the remainder nickel and an unescapable impurity further, and its manufacture approach.

[0006] Below, this invention is explained at a detail. First, the function of the component element of this invention alloy and the reason for definition of the presentation range are explained.

Cr: Although there is an operation which raises elevated-temperature corrosion resistance, the content cannot secure desired elevated-temperature corrosion resistance at less than 8%. Moreover, since the deposit of gamma' phase not only comes to be controlled, but the embrittlement phase which is called a TCP phase (delta phase) and which is not desirable generates and high temperature strength was reduced when the content exceeded 14%, Cr content determined it as 8 - 14%.

Reduce the dissolution temperature of a Co:gamma' phase, and solution treatment is made easy, and also there is an operation which raises elevated-temperature corrosion resistance. The effectiveness was not acquired as a content is less than 3%, but at 6% or more, since the deposit of gamma' phase is controlled and high temperature strength was reduced, Co content was determined as 3 - 7%.

[0007] It is the main alloy element which generates an aluminum:gamma' phase, and contributes also to oxidation resistance by forming aluminum oxide in a front face. gamma' phase of sufficient rate of the

volume to obtain good creep rupture strength as aluminum content is less than 4% cannot be generated, but, moreover, oxidation resistance also falls. Since solution treatment became difficult, the amount of non-dissolved gamma' increased and creep rupture strength fell when 8% was exceeded, aluminum content was determined as 4 - 8%.

Being able to substitute for aluminum in a Ti:gamma' phase, the phase obtained serves as nickel3 (aluminum, Ti), and is useful to solid solution strengthening of gamma' phase. However, since it is easy to make an eutectic gamma' phase and the melting point of superalloy is lowered, solution treatment temperature cannot be made sufficiently high, but it becomes difficult to dissolve eutectic gamma' thoroughly, and Ti reduces creep rupture strength. Furthermore, it is harmful also to oxidation resistance. Therefore, the upper limit of Ti content was determined as 5%.

[0008] aluminum and Ti: As mentioned above, in order [ both ] for aluminum and Ti to generate and strengthen gamma' phase, it is important to add two alloy elements. By this invention, the addition total amount of these two alloy elements was specified as  $5\% \leq \text{aluminum} + \text{Ti}$ . gamma' phase of rate of the volume sufficient at less than 5% cannot be generated, but creep rupture strength falls. However, even if the addition total amount of aluminum and Ti was the range of  $4\% \leq \text{aluminum} + \text{Ti}$ , Ti content became excessive, and in order to prevent high temperature strength and oxidation resistance falling, it was determined with aluminum/Ti that aluminum served as the main alloy element of gamma' phase generation. According to these conventions, the amount of generation of gamma' phase and solid solution strengthening serve as max in the range which produces neither high temperature strength nor oxidation-resistant lowering.

[0009] W: Dissolve to gamma-phase and gamma' phase, and it is the alloy element which carries out solid solution strengthening of the bi-phase, and at least 6%, it is required and, especially less than [ it ], the reinforcement of gamma' phase falls remarkably. However, the addition exceeding 10% deposits the TCP phase called alpha-W, and reduces creep rupture strength. Therefore, W content was determined as 6 - 10%. Ta: While dissolving mainly to gamma' phase and strengthening gamma' phase, give elevated-temperature-proof corrosion resistance. Since the reinforcement of an alloy became low when Ta content was lower than 4%, and it became difficult to make an eutectic gamma' phase dissolve when higher than 8%, and creep rupture strength fell, Ta content was determined as 4 - 8%.

Since it dissolved to gamma' phase as well as Mo:Ta and gamma' phase was strengthened, it was required at least 0.5%, but in order that too much addition exceeding 4% might produce the TCP phase (alpha-Mo phase) which is an embrittlement phase and might reduce creep rupture strength, Mo content was determined as 0.5 - 4%.

[0010] W, and Ta and Mo: Since these alloy elements have a different solid-solution-strengthening operation, respectively, it is important for them to add both three alloy elements. In this invention, the addition total amount of these three alloy elements was determined as  $W + \text{Ta} + \text{Mo} \leq 18$ . If there are few W, Ta, and amounts of Mo as mentioned above, solid solution strengthening of gamma-phase and gamma' phase cannot demonstrate enough, but if [ than 18% ] more, a TCP phase (alpha-W, Mo phase) harmful to high temperature strength deposits. Thus, solid solution strengthening of gamma-phase and gamma' phase is made into max in the range which does not produce a harmful TCP phase by specifying an addition total amount in the individual list of W, Ta, and Mo.

[0011] Hf, Zr, and C and B: Although not added at all with the conventional nickel radical single crystal alloy, in order to strengthen the grain boundary of the recrystallization produced by the different crystal generated at the time of single-crystal-turbine-blade casting, or subsequent heat treatment and subsequent processing, little addition of these elements is dramatically carried out with the alloy of this invention. Since the crystal-stressing element is not included with the conventional nickel radical single crystal alloy, in order for the grain boundary of a different crystal or recrystallization not to have reinforcement and to reduce the high temperature strength of a single crystal alloy remarkably, the cast away of all the turbine blades with a different crystal or recrystallization was carried out. By adding these crystal-stressing elements, a grain boundary is fully strengthened, the turbine blade which has a different crystal and recrystallization also comes to be permitted, and the productivity of a product is raised by reducing the rate of a cast-away article. [0012] However, if these alloy elements are added too much, it will become harmful to high temperature strength.

Hf: Since the melting point of an alloy was lowered and dissolution of gamma' phase was made difficult when 1.4% was exceeded, it could be 1.4% or less.

If C:0.07% is exceeded, in order for superfluous C to dissociate, to form the carbide used as the origin of a fatigue crack and to reduce fatigue strength, it was determined as 0.07% or less.

B and Zr: B was, and in order that too much addition of these elements might lower ductility and toughness, Zr could be 0.01% or less 0.015% or less. The grain boundary can be strengthened by adding a crystal-strengthening element within the limits of this, without carrying out high-temperature-strength lowering.

[0013]

[Example] Below, an example explains this invention further. The chemical entity of each sample of an alloy is shown in a table 1 the comparison alloy for comparing this invention alloy, and this and a property, and conventionally. All samples produced the test piece, after performing solution treatment and aging treatment according to the heat treatment conditions shown in a table 2 after casting to a single crystal by the high-speed solidifying method.

[0014] Subsequently, the inside of atmospheric air, the temperature of 850 degrees C, and stress 46kgf/mm<sup>2</sup> The creep rupture test was performed on conditions and a fracture life, elongation after fracture, and fracture drawing were measured. Moreover, in order to evaluate elevated-temperature-proof corrosion resistance, after being immersed into the fused salt heated in temperature of 900 degrees C which has the presentation of Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+25% 75%, weight loss in quantity was measured. About oxidation resistance, weight loss in quantity was repeatedly measured from a room temperature to the temperature of 950 degrees C every 8 hours in atmospheric air. The result of a creep test and a corrosion test is shown in a table 3.

[0015]

[A table 1]

表1 化学成分 (wt%)

試料		Cr	Co	Mo	W	Ta	Ti	Al	Hf	Zr	C	B	Ni
本発明合金	TSC-1	12.0	4.8	1.2	6.6	6.8	0.5	5.8	—	—	—	—	残
	TSC-2	12.0	4.8	1.2	6.6	6.8	0.5	5.8	<0.5	<0.5	<0.07	<0.008	残
	TSC-3	12.0	4.6	0.6	8.0	6.0	1.0	5.6	<0.5	<0.5	<0.07	<0.008	残
	TSC-4	14.0	4.8	2.2	5.6	6.8	1.0	6.2	—	—	—	—	残
	TSC-5	14.0	4.8	3.2	5.6	6.8	1.0	6.2	<0.5	<0.5	<0.07	<0.008	残
比較合金	C-1	12.0	4.8	7.6	4.2	5.8	1.0	6.2	<0.5	<0.5	<0.07	<0.008	残
	C-2	12.0	4.8	1.5	9.6	6.2	1.0	6.2	<0.5	<0.5	<0.07	<0.008	残
	C-3	12.0	4.8	1.5	4.2	11.2	1.0	6.2	<0.5	<0.5	<0.07	<0.008	残
	C-4	12.0	4.8	1.2	6.6	6.8	1.5	9.8	<0.5	<0.5	<0.07	<0.008	残
	C-5	12.0	4.8	1.2	6.6	6.8	2.5	5.8	<0.5	<0.5	<0.07	<0.008	残
従来合金CH8X-2		8.0	4.6	0.6	8.0	6.0	1.0	5.6	—	—	<0.001	—	残

[0016]

[A table 2]

表2 熱処理条件

試料	溶体化処理	時効処理
本発明合金	1310~1350℃×3時間→急冷	1080℃×4時間→急冷
比較合金		+
従来合金	1315℃×3時間→急冷	870℃×20時間→急冷

[0017]

[A table 3]

表3 クリープ試験および腐食試験の結果

		クリープ破断 寿命 (時間)	クリープ破断 伸び (%)	クリープ破断 絞り (%)	腐食減量 (mg/cm <sup>2</sup> )
本発明 合金	TSC-1	1215	35.4	46.6	19.8
	TSC-2	1152	33.1	44.3	18.2
	TSC-3	1052	30.3	39.3	21.2
	TSC-4	1023	28.1	28.9	17.4
	TSC-5	998	26.9	34.7	18.4
比較 合金	C-1	586	17.3	32.1	33.4
	C-2	663	21.6	40.1	38.3
	C-3	568	24.3	42.9	34.0
	C-4	498	14.7	30.6	20.6
	C-5	953	30.4	39.9	21.5
従来合金CNSX-2		768	20.2	38.6	39.6

[0018] Furthermore, the relation between the heat treatment time amount of each sample and oxidation loss in quantity is shown in drawing 1. Although this invention alloy and a comparison alloy are 4%  $\leq$ aluminum+Ti, 4  $\leq$ aluminum/Ti, and W+Ta+Mo $\leq$ 18% in weight % as shown in a table 1, the comparison alloy contains the component besides the range presentation to this invention alloys being 4 - 8% of aluminum, less than [ Ti5% ], W6-10%, 4 - 8% of Ta, and the range of 0.5 - 4% of Mo.

[0019] As shown in a table 1 and a table 3, non-dissolved gamma' and eutectic gamma' remain after heat treatment, and the alloy (C-4) with many aluminum+Ti contents among comparison alloys has a short creep rupture life. Moreover, as the alloy with high Ti content (C-5) is shown in drawing 1, the anti-oxidation property is falling. Furthermore, since alpha-(W, Mo) phase deposited, and an eutectic gamma' phase did not dissolve thoroughly by heat treatment with an alloy (C-3) with high Ta but the alloy (C-1, C-2) with the high content of W or Mo remains in part, with these alloys, its creep rupture life is short.

[0020] On the other hand, since this invention alloy has added the alloy element of aluminum, Ti, W, Ta, and Mo with sufficient balance, there is no residual of non-dissolved gamma' phase after heat treatment and eutectic gamma', and the deposit of alpha-(W, Mo) phase which is an embrittlement phase is not seen, either, but as shown in a table 3, the creep rupture life shows the value which was conventionally excellent compared with the alloy. Moreover, as shown in drawing 1 and a table 3, the property which was excellent also about oxidation resistance and high-temperature-corrosion-proof nature is shown.

[0021]

[Effect of the Invention] As mentioned above, since this invention alloy has the creep rupture life and high-temperature-corrosion-proof nature which were conventionally excellent compared with the alloy, and oxidation resistance, it is greatly contributed to the improvement in effectiveness by using as a gas turbine blade.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

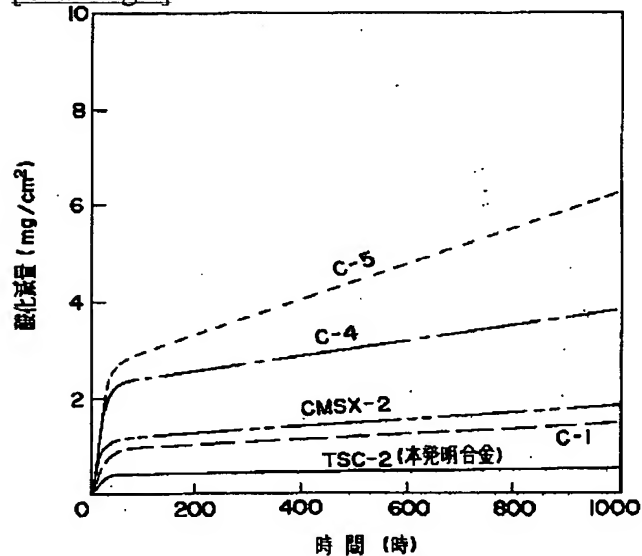
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DRAWINGS

---

[Drawing 1]



---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-300639

(43) 公開日 平成7年(1995)11月14日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 19/05	C			
C 2 2 F 1/10	A			

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-91836

(22) 出願日 平成6年(1994)4月28日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 山本 浩 喜

神奈川県横浜市鶴見区末広町2丁目4番地

株式会社東芝京浜事業所内

(72) 発明者 山本 優

神奈川県横浜市鶴見区末広町2丁目4番地

株式会社東芝京浜事業所内

(72) 発明者 今井 潔

神奈川県横浜市鶴見区末広町2丁目4番地

株式会社東芝京浜事業所内

(74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外3名)

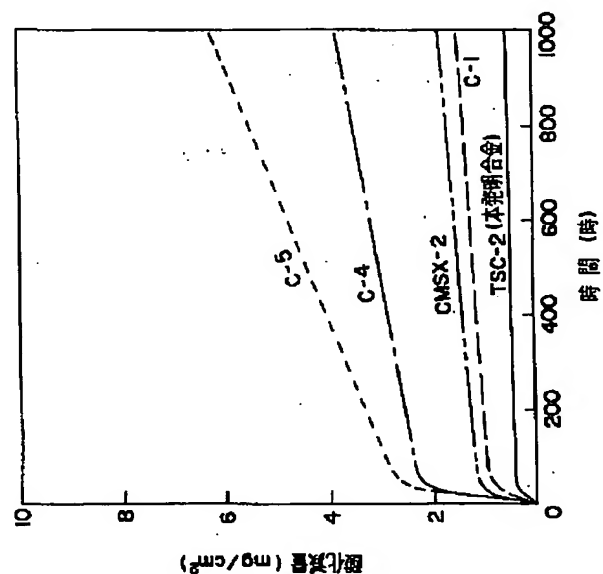
(54) 【発明の名称】 高耐食性ニッケル基単結晶超合金およびその製造方法

## (57) 【要約】

【目的】 優れた高温耐食性と高温強度を有するNi基単結晶超合金を得ること。

【構成】 重量%で、Cr 8～14%、Co 3～7%、Al 4～8%、Ti 5%以下、W 6～10%、Ta 4～8%、Mo 0.5～4%、かつ5%≤Al+Ti、4≤Al/Ti、W+Ta+Mo≤18%であることに加え、Hf 1.4%以下Zr 0.01%以下、C 0.07%以下、B 0.015%以下、残部Niおよび不可避免の不純物からなることを特徴とするNi基単結晶超合金。

【効果】 クリープ破断寿命と耐高温腐食性、耐酸化性を有し、ガスタービンブレードの用途に供することができる。





## 【特許請求の範囲】

【請求項1】重量%で、Cr 8～14%、Co 3～7%、Al 4～8%、Ti 5%以下、W 6～10%、Ta 4～8%、Mo 0.5～4%、残部Niおよび不可避免の不純物からなり、

かつ、 $5\% \leq Al + Ti$ 、 $4 \leq Al / Ti$ 、 $W + Ta + Mo \leq 18\%$ であることを特徴とする高耐食性Ni基単結晶超合金。

【請求項2】請求項1に記載のNi基単結晶超合金から作成されたガスタービンエンジンの部品。

【請求項3】請求項1に記載の超合金を真空または不活性雰囲気内で、1310℃～1350℃に加熱し、次いで1350℃で2時間以上、溶体化処理後急冷し、その後、1050℃～1120℃で一定時間、時効処理することを特徴とする高耐食性Ni基単結晶超合金の製造方法。

【請求項4】前記時効処理の温度に保持する時間が、4時間以上である請求項3記載の方法によって製造される高耐食性Ni基単結晶超合金。

【請求項5】前記溶体化処理の温度が、1200℃～1350℃および前記時効処理の温度が、1050℃～1120℃である請求項3に記載の高耐食性Ni基単結晶超合金の製造法。

【請求項6】重量%で、Cr 8～14%、Co 3～7%、Al 4～8%、Ti 5%以下、W 6～10%、Ta 4～8%、Mo 0.5～4%、Hf 1.4%以下、Zr 0.01%以下、C 0.07%以下、B 0.015%以下、残部Niおよび不可避免の不純物からなり、かつ、 $5\% \leq Al + Ti$ 、 $4 \leq Al / Ti$ 、 $W + Ta + Mo \leq 18\%$ であることを特徴とする高耐食性Ni基単結晶超合金。

【請求項7】請求項6に記載の高耐食性Ni基単結晶超合金から作成されたガスタービンエンジンの部品。

【請求項8】 $\gamma$ 基地中に $\gamma'$ 析出物のミクロ組織を有する、請求項3または5に記載の方法によって製造された請求項1、4および6に記載の高耐食性Ni基単結晶超合金。

【請求項9】請求項8に記載の高耐食性Ni基単結晶超合金から作成されたガスタービンエンジンの部品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、優れた高温耐食性を有し、かつ高温強度にも優れたNi基単結晶超合金に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】Ni基単結晶超合金は、主として航空機用エンジンのタービンブレードに用いられている。Ni基単結晶超合金からなるタービンブレードは、結晶粒界が全く無いことから、結晶粒界を強化する炭素、ホウ素、ジルコニウム等の微量元素を含まないため、溶体化

温度を融点の直下まで上昇することができる。このため、完全な溶体化処理ができるので、クリープ破断強度をはじめとする高温強度が、従来製造法によるNi基普通铸造合金タービンブレードよりも優れていることが知られている。

【0003】一方、近年の工業用ガスタービンの高効率化・高温化に伴い、工業用ガスタービンにおいても、従来の普通铸造合金タービンブレードを単結晶合金へと交換することが試みられている。しかしながら、従来のNi基単結晶超合金は、優れた高温強度を持つものの、高温環境特性、特に高温耐食性が不十分なために、長時間の運転を行う工業用ガスタービンに満足に適用することができないのが現状である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような観点から、従来のNi基単結晶超合金を更に改良することによって、従来の優れた高温強度を損なうことなく、優れた高温耐食性を有する合金を提供することを目的としている。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、前述した課題を解決するためのものであって、下記の事項をその特徴としている。重量%で、Cr 8～14%、Co 3～7%、Al 4～8%、Ti 5%以下、W 6～10%、Ta 4～8%、Mo 0.5～4%、かつ $5\% \leq Al + Ti$ 、 $4 \leq Al / Ti$ 、 $W + Ta + Mo \leq 18\%$ であり、あるいはさらに、Hf 1.4%以下、Zr 0.01%以下、C 0.07%以下、B 0.015%以下、を含有し、残部Niおよび不可避免の不純物からなる高温耐食性Ni基単結晶超合金およびその製造方法。

【0006】以下に、本発明を詳細に説明する。まず、本発明合金の成分元素の機能およびその組成範囲の限定理由について述べる。

Cr：高温耐食性を向上させる作用があるが、その含有量が8%未満では所望の高温耐食性を確保できない。また、その含有量が14%を超えると、 $\gamma'$ 相の析出が抑制されるようになるばかりでなく、TCP相（ $\delta$ 相）と呼ばれる望ましくない脆化相が生成し、高温強度を低下させることから、Cr含有量が8～14%と定めた。

Co： $\gamma'$ 相の固溶温度を低下させ、溶体化処理を容易にするほか、高温耐食性を向上させる作用がある。含有量が3%未満であると、その効果が得られず、6%以上では $\gamma'$ 相の析出を抑制し、高温強度を低下させることから、Co含有量を3～7%と定めた。

【0007】Al： $\gamma'$ 相を生成する主要合金元素であり、また表面にAl酸化物を形成することによって耐酸化性にも寄与する。Al含有量が4%未満であると、良好なクリープ破断強度を得るのに十分な体積率の $\gamma'$ 相が生成できず、しかも耐酸化性も低下する。8%を超えると、溶体化処理が困難になり、未固溶 $\gamma'$ 量が増加

し、クリーブ破断強度が低下することから、Al含有量は4~8%と定めた。

Ti:  $\gamma'$  相中のAlを代替でき、得られる相はNi<sub>3</sub>(Al, Ti)となり、 $\gamma'$  相の固溶強化に役立つ。しかし、Tiは共晶 $\gamma'$  相を作り易く、かつ超合金の融点を下げるため溶体化処理温度を十分高くすることができず、共晶 $\gamma'$  を完全に固溶することが困難になり、クリーブ破断強度を低下させる。更に耐酸化性に対しても有害である。したがって、Ti含有量の上限を5%と定めた。

【0008】AlとTi: 以上のように、AlとTiは $\gamma'$  相を生成、強化するためには、2つの合金元素とともに添加することが重要である。本発明では、この2つの合金元素の添加総量を $5\% \leq Al + Ti$ と規定した。5%未満では十分な体積率の $\gamma'$  相が生成できずクリーブ破断強度が低下する。しかしながら、AlとTiの添加総量が $4\% \leq Al + Ti$ の範囲であっても、Ti含有量が過度となり、高温強度や耐酸化性が低下することを防ぐため、Alが $\gamma'$  相生成の主合金元素となるようにAl/Tiと定めた。これらの規定により、高温強度や耐酸化性の低下を生じない範囲で、 $\gamma'$  相の生成量、固溶強化が最大となる。

【0009】W:  $\gamma$ 相および $\gamma'$  相に固溶して、両相を固溶強化する合金元素であり、最低6%は必要であり、それ以下では特に $\gamma'$  相の強度が著しく低下する。しかしながら、10%を越える添加は、 $\alpha$ -Wと呼ばれるTCP相を析出し、クリーブ破断強度を低下させる。したがって、W含有量は6~10%と定めた。

Ta: 主として $\gamma'$  相に固溶して $\gamma'$  相を強化するとともに耐高温耐食性を付与する。Ta含有量が4%より低いと合金の強度が低くなり、また8%より高いと共晶 $\gamma'$  相を固溶させることが困難となり、クリーブ破断強度が低下するので、Ta含有量は4~8%と定めた。

Mo: Taと同じく $\gamma'$  相に固溶して $\gamma'$  相を強化するので最低0.5%必要であるが、4%を越える過度の添加は脆化相であるTCP相( $\alpha$ -Mo相)を生じてクリーブ破断強度を低下させるため、Mo含有量は0.5~4%と定めた。

【0010】WとTaとMo: これらの合金元素はそれぞれ異なった固溶強化作用を持つため、3合金元素を共に添加することが重要である。本発明においては、この3つの合金元素の添加総量を $W + Ta + Mo \leq 18$ と定めた。上述したようにW, Ta, Mo量が少ないと $\gamma$ 相と $\gamma'$  相の固溶強化が十分発揮できないが、18%より多いと高温強度に有害なTCP相( $\alpha$ -W, Mo相)が析出する。このように、W, Ta, Moの個々並びに添

加総量を規定することにより、有害なTCP相を生じない範囲で $\gamma$ 相、 $\gamma'$  相の固溶強化を最大としたものである。

【0011】HfとZrとCとB: これらの元素は従来のNi基単結晶合金では全く添加されないものであるが、単結晶タービンブレード製造時に生成する異結晶やその後の熱処理と加工により生じる再結晶の粒界を強化するために、本発明の合金では非常に少量添加されている。従来のNi基単結晶合金では粒界強化元素を含んでいないので、異結晶や再結晶の粒界は全く強度がなく、単結晶合金の高温強度を著しく低下させるため、異結晶や再結晶を持ったタービンブレードはすべて廃却されていた。これらの粒界強化元素を添加することにより、粒界が十分に強化され、異結晶や再結晶を有するタービンブレードでも許容されるようになり、廃却品の割合を低下させることによって製品の生産性を向上させる。

【0012】しかしながら、これらの合金元素を過度に添加すると高温強度にとって有害になる。

Hf: 1.4%を越えると合金の融点を下げて、 $\gamma'$  相の固溶を困難にするので1.4%以下とした。

C: 0.07%を越えると過剰のCが分離して、疲労亀裂の起点となる炭化物を形成し、疲労強度を低下させるため、0.07%以下と定めた。

BとZr: これらの元素の過度の添加は延性、靱性を下げるため、Bは0.015%以下、Zrは0.01%以下とした。この範囲内で粒界強化元素を添加することにより、高温強度低下させることなく結晶粒界を強化することができる。

【0013】

【実施例】以下に、本発明を実施例によりさらに説明する。本発明合金およびこれと特性を比較するための比較合金と従来合金の各試料の化学成分を、表1に示す。試料はすべて高速凝固法により単結晶に铸造後、表2に示す熱処理条件により溶体化処理と時効処理を施した後、試験片を作製した。

【0014】次いで、大気中、温度850℃、応力46 kgf/mm<sup>2</sup> の条件でクリーブ破断試験を行い、破断寿命、破断伸び、破断絞りを測定した。また、耐高温耐食性を評価するために、75%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+25%Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>の組成を有する温度900℃に加熱した熔融塩中に浸漬した後、重量減量を測定した。耐酸化性については大気中で、8時間毎に室温から温度950℃まで反復し、重量減量を測定した。クリーブ試験および腐食試験の結果を、表3に示す。

【0015】

【表1】

表1 化学成分 (wt%)

試料		Cr	Co	Mo	W	Ta	Ti	Al	Hf	Zr	C	B	Ni
本発明合金	TSC-1	12.9	4.8	1.2	6.6	6.8	0.5	5.8	—	—	—	—	残
	TSC-2	12.0	4.8	1.2	6.6	6.8	0.5	5.8	<0.5	<0.5	<0.07	<0.008	残
	TSC-3	12.0	4.6	0.6	8.0	6.0	1.0	5.6	<0.5	<0.5	<0.07	<0.008	残
	TSC-4	14.0	4.8	2.2	5.6	6.8	1.0	6.2	—	—	—	—	残
	TSC-5	14.0	4.8	2.2	5.6	6.8	1.0	6.2	<0.5	<0.5	<0.07	<0.008	残
比較合金	C-1	12.0	4.8	7.6	4.2	5.8	1.0	6.2	<0.5	<0.5	<0.07	<0.008	残
	C-2	12.0	4.8	1.5	9.6	6.2	1.0	6.2	<0.5	<0.5	<0.07	<0.008	残
	C-3	12.0	4.8	1.5	4.2	11.2	1.0	6.2	<0.5	<0.5	<0.07	<0.008	残
	C-4	12.0	4.8	1.2	6.6	6.8	1.5	9.8	<0.5	<0.5	<0.07	<0.008	残
	C-5	12.0	4.8	1.2	6.6	6.8	2.5	5.8	<0.5	<0.5	<0.07	<0.008	残
従来合金CMX-2		8.0	4.6	0.6	8.0	6.0	1.0	5.6	—	—	<0.001	—	残

【0016】

\* \* 【表2】

表2 熱処理条件

試料	溶体化処理	時効処理
本発明合金	1310~1350℃×3時間→急冷	1080℃×4時間→急冷
比較合金		+
従来合金	1315℃×3時間→急冷	870℃×20時間→急冷

【0017】

\* \* 【表3】

表3 クリープ試験および腐食試験の結果

		クリープ破断 寿命 (時間)	クリープ破断 伸び (%)	クリープ破断 絞り (%)	腐食減量 (mg/cm <sup>2</sup> )
本発明合金	TSC-1	1215	35.4	46.6	19.8
	TSC-2	1152	33.1	44.3	18.2
	TSC-3	1052	30.3	39.3	21.2
	TSC-4	1023	28.1	28.9	17.4
	TSC-5	998	26.9	34.7	18.4
比較合金	C-1	586	17.3	32.1	33.4
	C-2	663	21.6	40.1	38.3
	C-3	568	24.3	42.9	34.0
	C-4	498	14.7	30.6	20.6
	C-5	953	30.4	39.9	21.5
従来合金CMX-2		768	20.2	38.6	39.6

【0018】さらに、各試料の熱処理時間と酸化減量との関係を、図1に示す。表1に示すように、本発明合金および比較合金とも重量%で、 $4\% \leq Al + Ti$ 、 $4 \leq Al/Ti$ 、 $W + Ta + Mo \leq 18\%$ であるが、本発明合金は、 $Al 4 \sim 8\%$ 、 $Ti 5\%$ 以下、 $W 6 \sim 10\%$ 、 $Ta 4 \sim 8\%$ 、 $Mo 0.5 \sim 4\%$ の範囲であるのに対し、比較合金は、その範囲組成外の成分を含んでいる。

【0019】表1および表3から分かるように、比較合金のうち、 $Al + Ti$ 含有量が多い合金(C-4)は、

熱処理後、未固溶の $\gamma'$ や共晶 $\gamma'$ が残留し、クリープ破断寿命が短い。また、 $Ti$ 含有量の高い合金(C-5)は、図1に示すように、耐酸化特性が低下している。さらに、 $W$ や $Mo$ の含有量が高い合金(C-1、C-2)は、 $\alpha-(W, Mo)$ 相が析出し、 $Ta$ が高い合金(C-3)では共晶 $\gamma'$ 相が熱処理により完全に固溶せず、一部残留しているために、これらの合金ではクリープ破断寿命が短い。

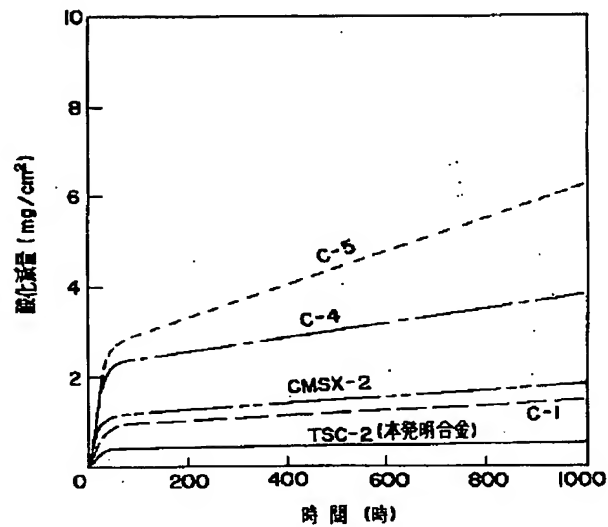
【0020】これに対し、本発明合金は、 $Al$ 、 $Ti$ 、

W、Ta、Moの合金元素をバランス良く添加しているため、熱処理後の未固溶 $\gamma'$ 相および共晶 $\gamma'$ の残留がなく、また脆化相である $\alpha-(W, Mo)$ 相の析出も見られず、表3に示すようにクリープ破断寿命は、従来合金に比べて優れた値を示している。また、図1、表3に示すように、耐酸化性、耐高温腐食性についても優れた特性を示している。

【0021】

\*

【図1】



\*【発明の効果】以上のように、本発明合金は、従来合金に比べて優れたクリープ破断寿命と耐高温腐食性、耐酸化性を有するため、ガスタービンプレードとして用いることによりその効率向上に大きく寄与するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明合金と比較合金との酸化試験結果を示した図である。